

課題番号	GR011
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	高速酸素透過膜による純酸素燃焼イノベーション
研究機関・ 部局・職名	東北大学・大学院工学研究科・教授
氏名	高村 仁

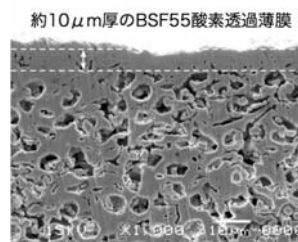
**1. 当該年度の研究目的**

本研究は、酸素透過膜の作動温度を 600°C 近傍まで低減し、かつ、より高い酸素透過量を発現させることにある。今年度は、これまでに開発した Bi-Sr-Fe 系、ならびに、Ti 置換 Ba-Sr-Co-Fe 系新規酸素透過膜の低温における酸素透過量の増大を目指し、多孔体上にこれら酸素透過膜を 10 μm 程度の薄膜として形成する技術の確立を目指した。さらに、酸素透過量を制限する膜表面での酸素交換反応に関しては、多孔体による表面修飾が有効であることを昨年度までに見出したが、その定量的評価を実施した。応用に関しては、純酸素・酸素富化燃焼で課題となる酸素透過膜の炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) 耐性について試験を行なった。

**2. 研究の実施状況**

高い酸素透過量を 600°C 程度で実現するためには、その温度領域で高い酸化物イオン伝導性と電子伝導性を併せ持つ混合導電性酸化物の開発と、それを薄膜化し表面での高速な酸素分子の乖離とイオン化を促す技術の両方が必要である。これまでに、Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (BSF) および Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BSCF)を低温作動のための膜材料として開発してきた。

今年度はこれら膜材料を多孔質基板上に 10 μm 程度の薄膜として形成した。基板は膜材料とポリマー造孔材を混合し、焼結条件を最適化することで強度とガス透過性を兼ね備える多孔質体とした。薄膜は酸素分離を一段で 100%とするためにリークのない緻密性が求められるが、多孔質基板と薄膜を同組成とすることで右図に示すように緻密かつ 10 μm 厚の均一な膜を得た。



この作製手法は、BSF 膜のみならず他の酸素透過膜にも有効であることが確認され、同様な薄膜構造体が作製された。また、薄膜化されると酸素透過量は気相と酸化物表面での交換反応により制限される。そこで、膜表面に数 μm の多孔質層を付加することで、透過量を 700°C 近傍の低温領域で 3 倍以上増加させることに成功した。さらに 400°C での重量緩和測定により多孔質層が有る場合、見掛けの表面交換反応速度が実際に 3 倍程度向上し、伝送線モデル解析からは 700°C 近傍で酸素透過の向上に資する多孔質層の膜厚は 1 μm 程度であることが見積もられた。また、酸素透過膜を燃焼技術に応用する場合、炭酸ガスと膜成分中のアルカリ土類元素 (Ba, Sr) が反応することが危惧されるが、Ti 及び Zr 置換によりその耐性が大幅に向上することを確認した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 8 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 5 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Y. Hayamizu, M. Kato, H. Takamura, “Effects of surface modification on the oxygen permeation of <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math> membrane”, <i>J. Membr. Sci.</i>, <b>462</b> (2014) 147-152. <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.038">http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.038</a></li> <li>● T.J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A.V. Skripov, J.J. Rush, H. Takamura and S.-I Orimo, “Sodium superionic conduction in <math>Na_2B_{12}H_{12}</math>”, <i>Chem. Commun.</i>, <b>50</b> (2014) 3750-3752. <a href="http://dx.doi.org/10.1039/C3CC49805K">http://dx.doi.org/10.1039/C3CC49805K</a></li> <li>● D. Baek, A. Kamegawa, H. Takamura, “Mixed conductivity and electrode properties of Mn-doped Bi-Sr-Fe-based perovskite-type oxides”, <i>Solid State Ionics</i>, <b>253</b> (2013) 211-216. <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.056">http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.056</a></li> <li>● H.T. Hai, H. Takamura, J. Koike, “Oxidation behavior of Cu-Ag core-shell particles for solar cell applications”, <i>J. Alloys Comp.</i>, <b>564</b> (2013) 71-77. <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.048">http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.048</a></li> <li>● R. Miyazaki, H. Maekawa, H. Takamura, “Synthesis of rock-salt type lithium borohydride and its peculiar <math>Li^+</math> ion conduction properties”, <i>APL Materials</i>, <b>2</b> (2014) 056109-1-3 (Open Access). <a href="http://dx.doi.org/10.1063/1.4876638">http://dx.doi.org/10.1063/1.4876638</a></li> </ul> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 3 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● D. Baek, A. Kamegawa, H. Takamura, “Preparation and electrode properties of composite cathodes based on <math>Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math> with Perovskite-type structure”, <i>Solid State Ionics</i>, in press. <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.006">http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.006</a></li> <li>● K. Takahashi, H. Maekawa, H. Takamura, “Effects of intermediate layer on interfacial resistance for all-solid-state lithium batteries using lithium borohydride”, <i>Solid State Ionics</i>, in press. <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.028">http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.028</a></li> <li>● I. Oikawa and H. Takamura, “<math>^{45}Sc</math> NMR spectroscopy and first-principles calculation on the symmetry of <math>ScO_6</math> polyhedra in <math>BaO-Sc_2O_3</math>-based oxides”, <i>Dalton Trans.</i>, in press. <a href="http://dx.doi.org/10.1039/C4DT00426D">http://dx.doi.org/10.1039/C4DT00426D</a></li> </ul>
<p>会議発表 計 18 件</p>	<p>専門家向け 計 17 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● K. Takahashi, H. Maekawa, H. Takamura, “Effects of intermediate layer on interfacial resistance for all-solid-state lithium batteries using lithium borohydride”, Kyoto, 2013 年 6 月 2 日～6 月 7 日, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19).</li> <li>● A. Hatakeyama, H. Takamura, “Hydride-ion transference number in Fluorite-type <math>Ca_4ZrH_{10}</math> under high pressure”, Kyoto, 2013 年 6 月 2 日～6 月 7 日, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19).</li> <li>● D. Baek, H. Takamura, “Preparation and electrode properties of composite cathodes based on <math>Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math> with Perovskite Structure”, Kyoto, 2013 年 6 月 2 日～6 月 7 日, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19).</li> <li>● I. Oikawa, H. Takamura, “Spectroscopic Study on Local Environment in Doped <math>BaZrO_3</math>”, Kyoto, 2013 年 6 月 2 日～6 月 7 日, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19).</li> <li>● H. Takamura, “Development of hydride-based ionic conductors and their application to energy conversion”, Geisenheim, Germany, 2013 年 7 月 25 日～7 月 26 日, International Workshop on Defects and Diffusion in Materials for Energy Conversion (招待講演).</li> <li>● 目崎雄也、亀川厚則、高村 仁, “Ca 添加 <math>LiBH_4</math> の高圧下におけるリチウムイオン伝導特性”, 下呂, 2013 年 9 月 8 日～9 月 10 日, 第 9 回固体イオニクスセミナー.</li> <li>● 畑山 東、亀川厚則、高村 仁, “蛍石型構造を有する <math>Ca_4ZrH_{10}</math> の水素化物イオン輸率”, 下呂, 2013 年 9 月 8 日～9 月 10 日, 第 9 回固体イオニクスセミナー.</li> <li>● 目崎雄也、亀川厚則、高村 仁, “Ca 添加 <math>LiBH_4</math> のリチウムイオン輸率”, 金沢, 2013 年 9 月 17 日～9 月 19 日, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)大会.</li> <li>● 松岡卓郎、亀川厚則、高村 仁, “高温水蒸気電解のための酸化物電極の作製”, 金沢, 2013 年 9 月 17 日～9 月 19 日, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)大会.</li> <li>● D. Baek, I. Oikawa, A. Kamegawa, H. Takamura, “Electrode properties of Bi-Sr-Fe-based Perovskite-type oxides coated with nano-structured <math>PrBaCo_2O_{5+\delta}</math>”, Okinawa, 2013 年 10 月 6 日～10 月 11 日, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC-VIII).</li> <li>● T. Kon, A. Kamegawa, H. Takamura, “Preparation of cathode material for co-sintering with electrolyte at high</li> </ul>

様式19 別紙1

	<p>temperature”, Okinawa, 2013年10月6日～10月11日, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC-VIII).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● H. Takamura, “All-solid-state lithium battery using a hydride-based solid electrolyte”, Lake Louise, Canada, 2013年11月3日～11月7日, Composites at Lake Louise 2013 (招待講演).</li> <li>● 早水良明、亀川厚則、高村 仁, “Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>の酸素透過特性に及ぼす表面修飾の影響”, 熊本, 2013年11月20日～11月22日, 第39回固体イオニクス討論会.</li> <li>● 益満 健、朝倉詩乃、高村 仁, “混合導電性ペロブスカイト型酸化物の相安定性と酸素透過速度に及ぼす炭酸ガス濃度の影響”, 熊本, 2013年11月20日～11月22日, 第39回固体イオニクス討論会.</li> <li>● H. Takamura, “All-solid-state lithium battery using LiBH<sub>4</sub> as a solid electrolyte”, Orlando, USA, 2013年12月7日～12月10日, Energy Materials Nanotechnology Fall Meeting (招待講演).</li> <li>● S. Sasaki, Y. Hayamizu, H. Takamura, “Hydrogen production from liquid hydrocarbons by using an oxygen permeable membrane”, Fukuoka, 2014年2月2日～2月5日, International Conference on Hydrogen Production-2014.</li> <li>● 高村 仁, “混合導電性酸化物の開発とエネルギー変換デバイスへの応用”, 東京, 2014年3月21日～3月23日, 日本金属学会春期(第154回)大会(基調講演).</li> </ul> <p>一般向け 計1件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 高村 仁, “高速酸素透過膜による純酸素燃焼イノベーション”, 東京, 2014年2月28日～3月1日, 最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ.</li> </ul>
図書	なし
計0件	
産業財産権 出願・取得状 況	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
計0件	
Webページ (URL)	<p>1) 酸素透過膜の開発に関する動画            固体イオニクスとは: <a href="http://youtu.be/NE6x9b4OnNI">http://youtu.be/NE6x9b4OnNI</a>            酸素透過膜の開発: <a href="http://youtu.be/UDnGqgjWfvA">http://youtu.be/UDnGqgjWfvA</a>            原子層堆積法紹介: <a href="http://youtu.be/Y0K2kSsqjU">http://youtu.be/Y0K2kSsqjU</a></p> <p>2) 古川黎明高校・SSH 特別講義（実験公開講座）の動画  <a href="http://www.youtube.com/watch?v=XkbpJ0k_CI">http://www.youtube.com/watch?v=XkbpJ0k_CI</a></p>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	<p>一般を対象とした公開講座、出展を計3回実施した。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 古川黎明高校・SSH 特別講義（実験公開講座） 平成25年8月1日（於：東北大学工学研究科） 本プログラムに採択され、材料科学に関するテーマを実施する本研究機関4名の研究者が合同で実施した。SSHに指定されている古川黎明高校から学生を募り、各研究室で4-5名を受入れての本研究に関する実習を行なった。その詳細は<a href="http://www.youtube.com/watch?v=XkbpJ0k_CI">http://www.youtube.com/watch?v=XkbpJ0k_CI</a>において公開。</li> <li>・ 東北大学イノベーションフェア2014 平成26年1月28日（於：仙台国際センター） 東北大学の研究成果を一般に公開するフェアに出展。来場者数は、約900名</li> <li>・ 最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ 平成26年3月1日（於：ベルサール新宿グランド）(2/28・3/1で327人来場) 最先端研究開発支援プログラム FIRST のシンポジウムと共催された NEXT プログラム実施者によるポスター展示に出展し、一般参加者に研究成果を説明した。</li> </ul>
新聞・一般雑 誌等掲載 計0件	なし
その他	なし

4. その他特記事項

なし

## 実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	126,000,000	90,170,000	35,830,000	0	0
間接経費	37,800,000	27,051,000	10,749,000	0	0
合計	163,800,000	117,221,000	46,579,000	0	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	126,572	35,830,000	0	35,956,572	35,956,572	0	0
間接経費	0	10,749,000	0	10,749,000	10,749,000	0	0
合計	126,572	46,579,000	0	46,705,572	46,705,572	0	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	20,180,984	実験機器、酸化物原料、実験材料
旅費	3,795,456	研究成果発表旅費(外国・国内)
謝金・人件費等	1,160,034	研究補助員人件費
その他	10,820,098	研究スペース借料、光熱水料
直接経費計	35,956,572	
間接経費計	10,749,000	
合計	46,705,572	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
ハイパフォーマンス・コンピュータ	HPCシステムズ (株)製 型番なし	1	2,467,500	2,467,500	2013/6/27	東北大学
高性能充放電システム(8CH)	(米)Scribner社製 580	1	2,016,000	2,016,000	2013/12/25	東北大学
バッテリーシステム 制御架台	(株)プレスト製 1200×750× 1200H	1	899,850	899,850	2014/2/27	東北大学
誘電率測定装置用 インターフェース	(独)Novocontrol Technologies GmbH社製 POT/GAL± 14V10A	1	2,992,500	2,992,500	2014/2/28	東北大学
超高温サンプルホル ダー ベースユ ニット	(ルウェー)ノレック ス社製 PROBOSTAT-4B	1	1,491,840	1,491,840	2014/3/14	東北大学